

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-330066

(43)Date of publication of application : 14.12.1993

(51)Int.Cl.

B41J 2/16

(21)Application number : 04-144502

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.06.1992

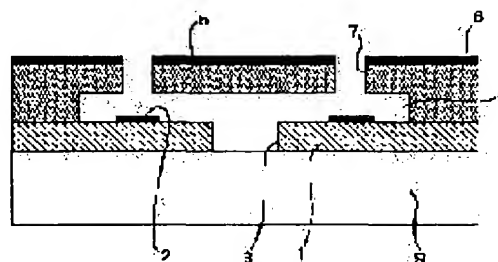
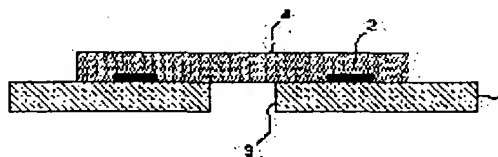
(72)Inventor : MIYAGAWA MASASHI  
TOSHIMA HIROAKI  
OKUMA NORIO

## (54) PRODUCTION OF LIQUID JET RECORDING HEAD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the productivity of a liquid jet recording head having high reliability and high resolving power by using a polymeric compd. obtained by at least polymerizing glycidyl methacrylate as a coating resin.

**CONSTITUTION:** An ink passage pattern 4 is formed on a substrate 1 from a soluble resin layer and, next, a coating resin layer 5 is formed on the soluble resin layer using a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer as a coating resin. An ink emitting orifice pattern is formed on the surface of the coating resin layer 5 from a material having high oxygen plasma resistance and used as a mask to apply dry etching to the resin layer 5 by oxygen plasma to form ink emitting orifices 7. Further, the soluble resin layer is eluted to form ink passages 8 and the substrate 1 is bonded to an ink tank 9 and electric mounting is performed to obtain a liquid jet recording head. By this constitution, the recording head stable in emitting characteristics can be produced without forming ink emitting orifices by cutting a substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2960608

[Date of registration] 30.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 5 - 3 3 0 0 6 6

(43)公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 2 月 1 4 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
B41J 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9012-2C

B41J 3/04

103

H

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 (全 1 5 頁)

(21)出願番号 特願平 4 - 1 4 4 5 0 2

(22)出願日 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 6 月 4 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 1 0 0 7

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

(72)発明者 宮川 昌士

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内

(72)発明者 戸島 博彰

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内

(72)発明者 大熊 典夫

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ  
ヤノン株式会社内

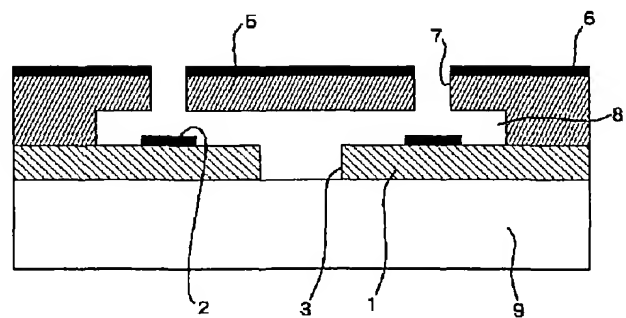
(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】液体噴射記録ヘッドの製造方法

(57)【要約】

【構成】 液体噴射記録ヘッドの製造方法において、①インク供給口 3 を有し、液体吐出エネルギー発生素子 2 を含む基板 1 上に、溶解可能な樹脂層 ( 8 の部分) にてインク流路パターンを形成する工程と、②溶解可能な樹脂上に被覆樹脂層 5 を形成する工程と、③被覆樹脂層表面に酸素プラズマ耐性の高い材料 6 でインク吐出孔パターンを形成する工程と、④該吐出孔パターンをマスクとして酸素プラズマで被覆樹脂層をドライエッチングしインク吐出孔 7 を形成する工程と、⑤溶解可能な樹脂層を溶出してインク流路 8 を形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【効果】 本発明方法により、工程が簡便で生産性が高く、寸法精度が高くインク吐出特性の安定した記録ヘッドの製造が可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ①基体上に、溶解可能な樹脂層にてインク流路パターンを形成する工程と；

②前記溶解可能な樹脂層上に被覆樹脂層を形成する工程と；

③被覆樹脂層表面に酸素プラズマ耐性の高い材料にてインク吐出パターンを形成する工程と；

④該インク吐出孔パターンをマスクとして酸素プラズマにて樹脂層をドライエッチングしインク吐出を形成する工程と；

⑤溶解可能な樹脂層を溶出する工程；とを少なくとも含むことを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2】 溶解可能な樹脂層が電離放射線分解型の感光性樹脂層であり、前記②の工程と⑤の工程との間のいずれかに、該感光性樹脂層に電離放射線を照射して分解する工程を含む請求項 1 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 3】 溶解可能な樹脂層がポジ型レジストである請求項 1 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

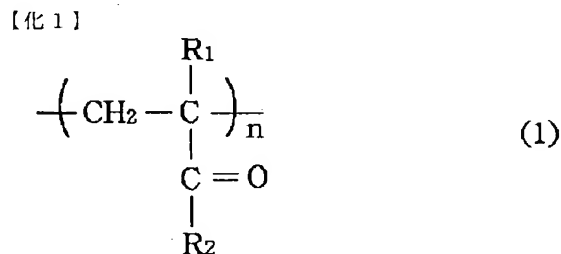
【請求項 4】 被覆樹脂がグリシジルメタクリレートと少なくとも含有するビニル系高分子化合物である請求項 1 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 5】 グリシジルメタクリレートの共重合比が 10～50mol% である請求項 4 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 6】 被覆樹脂の硬化剤がアミン系硬化剤である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 7】 被覆樹脂の硬化剤がオニウム塩であり、光硬化反応によって被覆樹脂を硬化する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

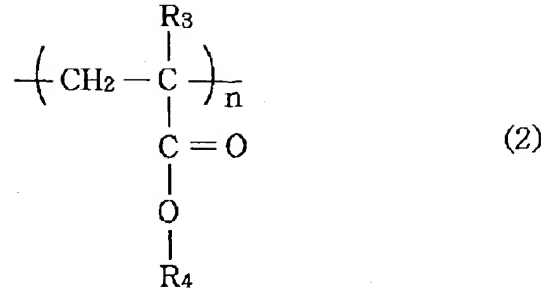
【請求項 8】 電離放射線分解型の感光性樹脂が少なくとも一般式 (1)



(式中 R<sub>1</sub> は水素原子、アルキル基を示し、R<sub>2</sub> はアルキル基、置換および未置換芳香環、複素環を示す。) で表わされる構造単位を含むものである請求項 2 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 9】 電離放射線分解型の感光樹脂が少なくとも一般式 (2)

【化 2】



(式中 R<sub>3</sub> はアルキル基、ハロゲン原子を示し、R<sub>4</sub> はアルキル基、置換および未置換芳香環、複素環を示す。) で表わされる構造単位を含むものである請求項 2 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 10】 電離放射線分解型の感光性樹脂がポリスルホン誘導体である請求項 2 に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 11】 酸素プラズマ耐性の高い材料がシリコン系レジストである請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット記録方式に用いる記録液小滴を発生するための液体噴射記録ヘッドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式 (液体噴射記録方式) に適用される液体噴射記録ヘッドは、一般に微細な記録液吐出孔 (オリフィスと同意義である)、液流路及び該液流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部とを備えている。従来、このような液体噴射記録ヘッドを作製する方法として、例えば、ガラスや金属等の板を用い、該板に切削やエッチング等の加工手段によって微細な溝を形成した後、該溝を形成した板を他の適当な板と接合して液流路の形成を行なう方法が知られている。

【0003】 しかしながら、斯かる従来法によって作製される液体噴射記録ヘッドでは、切削加工される液流路内壁面の荒れが大き過ぎたり、エッチング率の差から液流路に歪が生じたりして、流路抵抗の一定した液流路が得難く、製作後の液体噴射記録ヘッドの記録特性にバラツキが出易いといった問題があった。また、切削加工の際に、板の欠けや割れが生じ易く、製造歩留りが悪いという欠点もあった。また、エッチング加工を行なう場合には、製造工程が多く、製造コストの上昇を招くという不利もあった。更には、上記従来法に共通する欠点として、液流路を形成した溝付き板と、記録液小滴を吐出させる為の吐出エネルギーを発生する、圧電素子や電気熱変換素子等の駆動素子が設けられた蓋板とを貼り合わせる際に、これら板の位置合わせが困難であり、量産性に欠けるといった問題もあった。

【0004】 また、液体噴射記録ヘッドは、通常その使

用環境下にあつては、記録液（一般には、水を主体とし多くの場合中性ではないインク液、あるいは有機溶剤を主体とするインク液等）と常時接触している。それ故、液体噴射記録ヘッドを構成するヘッド構造材料は、記録液からの影響を受けて強度低下を起こすことがなく、また逆に記録液中に、記録液適性を低下させるような有害成分を与えることの無いものが望まれるが、上記従来法においては、加工方法等の制約もあつて、必ずしもこれら目的になつた材料を選択することができなかった。

【 0 0 0 5 】 これら問題を解決する為、特開昭 5 7 - 2 0 8 2 5 5、5 7 - 2 0 8 2 5 6 に記載される、感光性樹脂材料を使用してインク吐出圧力発生素子が形成された基板上にインク流路およびオリフィス部からなるノズルをパターン形成して、この上にガラス板等の蓋を接合する方法が考案された。

【 0 0 0 6 】 しかしながら、該方法に於いては下記に記載する問題点を有している。

【 0 0 0 7 】 ① 天板を接着する為の接着部材がインク流路にたれ込んで、流路形状を変形する。

【 0 0 0 8 】 ② インク吐出孔を形成する為に該基板を切断する際に、インク流路に切断屑が入り込み、インク吐出を不安定にする。

【 0 0 0 9 】 ③ インク流路が形成された空洞部を有する基板を切断する為、切断によって形成されるインク吐出孔の一部にカケが生じる。

【 0 0 1 0 】 これら問題によって、液体噴射記録ヘッドの製造の歩留りは低下すると共に、更に微細なインク流路構造、長尺にて多数のインク吐出口を有する液体噴射記録ヘッドの製造を困難なものとしている。

【 0 0 1 1 】 これら問題を回避する方法として、特開昭 6 1 - 1 5 4 9 4 7 に記載される発明が挙げられる。該発明は、溶解可能な樹脂にてインク流路部を形成し、該パターンをエポキシ樹脂等にて被覆、硬化し、基板を切断後に溶解可能な樹脂パターンを溶出除去するものである。一方、近年の記録技術の進展にともない、より高精細な記録技術が求められている。液体噴射記録技術に於いてこの様な要求を満たす方法の一つとしてオリフィスの面積を小さくすることがあげられる。即ち、より微細なオリフィスの加工技術が必要となつてきている。

【 0 0 1 2 】 ここで、前記特開昭 5 7 - 2 0 8 2 5 5、特開昭 5 7 - 2 0 8 2 5 6、特開昭 6 1 - 1 5 4 9 4 7 が開示する方法では、何れもインク流路を切断することでインク吐出口を形成するため、切断精度がインク吐出圧力発生素子とインク吐出口との距離が決定される。切断はダイシングソー等の機械的手段にて行なうことが一般的であり、高い精度を実現することは難しい。また、切断時に基板がカケを起こしたりするため、インクが曲って吐出し良好な印字を実現出来ない場合がある。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の諸点に

鑑み成されたものであつて、安価、精密であり、また信頼性も高い高解像度（ノズルが高密度にて実装された）の液体噴射記録ヘッドの生産性を向上させる製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】 また、液流路が精度良く正確に、且つ歩留り良く微細加工された構成を有する液体噴射記録ヘッドを供給することが可能な新規な液体噴射記録ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

【 0 0 1 5 】 また、記録液との相互影響が少なく、機械的強度や耐薬品性に優れた液体噴射記録ヘッドを供給し得る新規な液体噴射記録ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決する為の手段】 上記目的を達成する本発明は、基板上に溶解可能な樹脂材料から成るインク流路を形成する工程と、該樹脂材料層上に被覆樹脂層を形成せしめる工程、更に該被覆樹脂材料層上に酸素プラズマに対する耐性の高い材料にてインク吐出孔をパターン形成する工程、該インク吐出孔パターンをマスクとして酸素プラズマにて被覆樹脂層にインク吐出孔を形成し、最後に溶解可能な樹脂層を溶出する工程とから成る液体噴射記録ヘッドの製造方法において、該被覆樹脂としてグリシジルメタクリレートを少なくとも共重合してなる高分子化合物を使用することを特徴としている。

【 0 0 1 7 】 さらに本発明は、該溶解可能な樹脂として電離放射線分解型の感光性樹脂を使用することを特徴とする。

【 0 0 1 8 】 本発明による液体噴射記録ヘッドの製造においては、液体噴射記録ヘッドの特性に影響を及ぼす最も重要な因子の一つである、吐出エネルギー発生素子とオリフィス間の距離および該素子とオリフィス中心との位置精度の設定が極めて容易に実現できる等の利点を有する。即ち、本発明によれば、インク流路を形成する溶解可能な樹脂層、被覆樹脂層およびプラズマ耐性の高い材料層の塗布膜厚を制御することにより吐出エネルギー発生素子とオリフィス間に距離を設定することが可能であり、該感光性材料層の塗布膜厚は従来使用される薄膜コーティング技術により再現性良く厳密に制御できる。また、吐出エネルギー発生素子とオリフィスの位置合せはフォトリソグラフィ技術による光学的な位置合せが可能であり、従来液体噴射記録ヘッドの製造に使用されていたオリフィス板を接着する方法に比べて、吐出エネルギー発生素子とインク吐出孔の位置精度を飛躍的に高めることが可能となる。

【 0 0 1 9 】 このような寸法精度の高い液体噴射記録ヘッドの製造方法を提供することにより、高い解像度および小液滴の吐出を安定して行なえる液体噴射記録ヘッドを作製することができる。

【 0 0 2 0 】 本発明は、前記したように液体噴射記録ヘッドの特性を大きく変化せしめる液体噴射圧力発生素子

とインク吐出孔との距離を厳密に制御する為、基板に対して垂直方向にインク液滴を吐出せしめるサイド型液体噴射記録ヘッドの製造方法に関する。

【 0 0 2 1 】 サイド型液体噴射記録ヘッドの製造に於いては、インク吐出孔の形成が最も重要なポイントとなる。該インク吐出孔の形成手段としては、被覆樹脂を感光性樹脂としてフォトリソグラフィ技術を用いて行なう方法を挙げることができる。しかし、被覆樹脂としてネガ型感光性材料を使用した場合は、解像性が十分でないことあるいは現像後にスラム等が発生する等の弊害が生じ、良好な特性の液体噴射記録ヘッドの製造はできない場合が多い。また、ポジ型感光性材料においては十分な機械的強度を実現できず使用には耐えない。

【 0 0 2 2 】 更には、液体噴射記録ヘッドの構成材料としては、インクに対する耐性および耐熱性等種々の要求特性が存在する為、感光性樹脂として要求される解像性や感度特性等とを兼ね備えることは極めて難しい。

【 0 0 2 3 】 該問題に対して最も有効な手段として、被覆樹脂層上に酸素プラズマ耐性の高い材料にてインク吐出孔パターンを形成しておき、酸素プラズマによって被覆樹脂層をエッチングしてインク吐出孔を形成する手段を見出し本発明に至った。酸素プラズマは基本的には殆ど全ての高分子化合物をエッチングすることが可能な為、液体噴射記録ヘッドの主たる構成材料の被覆樹脂を、高いインク耐性、耐熱性および機械的強度の観点から選択することが可能である。また、酸素プラズマは金属や金属酸化膜を殆どエッチングすることができず、該材料にてインク吐出孔のマスクパターンを形成しておけば、厚膜の被覆樹脂層のエッチングも極めて高精度に行なうことが可能である。これら金属や金属酸化膜の微細加工は半導体製造手段として極めて高精度に行なう手段は実用的になっている。

【 0 0 2 4 】 本発明に於いては、被覆樹脂上に酸素プラズマ耐性の高い材料としてシリコン系レジストにてインク吐出孔パターンを形成し、該パターンをマスクとして酸素プラズマにてインク吐出孔を形成するため極めて微細なインク吐出孔を形成できるとともに、被覆樹脂そのものには感光性は必要ないために構成材として高い機械的強度、耐熱性、基板との密着性、耐インク性などの要求を満たす材料の選択の範囲を広げることが出来る。シリコン系レジストは、酸素プラズマによって殆どエッチングされないため極めて薄い膜厚にて塗布するだけでエッチングに対する耐性を実現できるため、高い解像性と感度が得られる。更にシリコン系レジストはインクに対して親和性を有しないため、インク吐出孔付近にインク液滴が付着することがなく、インク液滴は安定し且つ直進性を有して吐出するなどの効果を得ることが出来る。

【 0 0 2 5 】 本発明に於いて、酸素プラズマにてインク吐出孔を形成する手段を用いる理由としては、プラズマによるエッチング比を極めて高くすることが可能である

ためである。半導体製造工程等に使用されるフッソプラズマや塩素プラズマは、エッチングマスクとしてのフォトレジストをもエッチングしてしまう為、液体噴射記録ヘッドのインク吐出孔の形成を行なう場合の 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m のエッチングに際してはマスクとしての耐性を保持できなくなってしまう。一方、酸素プラズマに於いては、樹脂は極めて高速にてエッチングできるとともに、マスク部材として金属あるいは酸化シリコン等を使用すれば殆どマスクの損傷が起こらない為、厚膜のエッチングを高精度に行なえる利点を有している。

【 0 0 2 6 】 このように、本液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、被覆樹脂層として基本的には全ての高分子化合物を使用することが可能であるが、本発明によるグリシジルメタクリレートと共重合した高分子化合物を使用することにより、さらに高性能の液体噴射記録ヘッドを安定して製造することが可能となる。

【 0 0 2 7 】 被覆樹脂は低温にて硬化し高い耐熱性を有すること、および速やかに酸素プラズマにエッチングされること等の特性を有することがより好ましい。インク流路パターンを形成する溶解可能な樹脂層の形成方法としては、ポジ型フォトレジスト等を利用したフォトリソグラフィによって行なうことが望ましく、また該被膜はインク供給孔等の貫通孔上にも安定して存在することが望まれる。このようなレジストパターンの形成方法としては、レジスト被膜をドライフィルムとし、ラミネーションによってインク供給孔の形成された基板上に転写し、次いでパターン露光を行う方法を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】 ドライフィルムは 5 0 ~ 1 2 0  $^{\circ}$  C 程度の温度にて熱軟化し、基板に対する付着性を発現することが必要である。一方該インク流路パターン上に被覆する被覆樹脂は、基板との密着性や耐熱性および耐インク性の観点から熱硬化性樹脂が望ましい。しかし、一般的な熱硬化性樹脂は 1 5 0  $^{\circ}$  C 程度の硬化温度が必要となり、該温度を付与した場合にはインク流路パターンを形成するレジスト被膜が垂れ下がってしまう問題が発生する。

【 0 0 2 9 】 このような問題を回避する為には、熱硬化性樹脂を比較的低温にて硬化するものを選択することが望ましい。低温硬化の樹脂としては、イオン反応によって架橋が行われるエポキシ樹脂を挙げることができるが、該エポキシ樹脂の酸素プラズマによるエッチング速度は極めて遅く、液体噴射記録ヘッドの生産性を低下してしまう。

【 0 0 3 0 】 そこで本発明者らが鋭意検討したところ、エポキシ基を有するメタクリル樹脂を使用することによって、低温硬化の特性と高速エッチングを実現できることを見出し本発明に至った。エポキシ基を有するメタクリル樹脂はグリシジルメタクリレートとビニル系モノマーを共重合することにより製造できる。一般的にはメタクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステルを共重合す

ることにより合成することができる。勿論、メタクリル系モノマー以外にも、アクリル系モノマーやスチレン系モノマー等のモノマーを共重合しても構わない。メタクリル酸のアルキルエステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルメタクリレートおよびアクリル酸のアルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等を挙げることができる。更に、スチレンや $\alpha$ -メチルスチレンおよびこれらのハロゲン化物、アルキル化物、イソブチレンや無水マレイン酸等も使用することが可能である。

【0031】これらモノマーの共重合比は何れの比率を用いても構わないが、グリシジルメタクリレートの共重合比が10～50mol%の範囲にて共重合することがより好ましい。グリシジルメタクリレートの共重合比が10mol%に満たない場合は、耐熱性が低くまた溶剤等に浸漬するとクラックが発生するという問題が生じる。また50mol%を越えて共重合した場合は被覆樹脂の硬化収縮が激しくなり被膜が剥がれ易くなる。これら共重合比の判定は核磁気共鳴法(NMR)や赤外線吸収法(IR)によってエポキシ基の強度を測定することによって判別することができる。

【0032】これらグリシジルメタクリレートを共重合した高分子化合物は、汎用的なエポキシ化合物(ビスフェノール-A型エポキシ樹脂等)のように分子構造内に芳香環を含有していない為高速にてエッチングを行うことができる。また、特にメタクリル樹脂のエッチング速度は速い為、液体噴射記録ヘッドの生産性を高めることが可能である。

【0033】前記した被覆樹脂は、エポキシの硬化剤である、アミンや酸無水物、触媒性硬化剤(ルイス酸等)やイオウ化合物によって硬化せしめることが可能である。特に、アミンやルイス酸、オニウム塩等による硬化反応は低温で行えると共に、オニウム塩による硬化反応は光硬化も可能であり、前記したようなインク流路パターンのインク供給孔部での陥没を防止することが可能である。

【0034】アミン化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン化合物、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン等を挙げることができる。またルイス酸としては、三フッ化ホウ素-アミン錯体、アジピン三ジヒドラジド、ベンジルジメチルアミン等を挙げることができる。オニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジ-tert-ブチルフェニルヘキサフルオロアンチモネート等のジフェニルヨードニウム塩、構

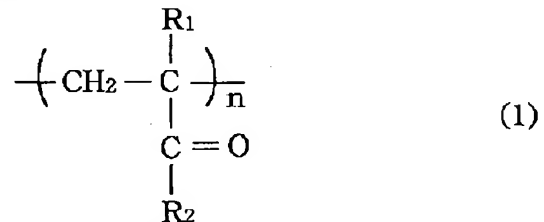
造は不明であるがアデカ(株)製SP-170等を挙げることができる。これら硬化剤は高分子化合物に対して0.01wt%～5wt%の範囲にて添加して使用することが好ましい。

【0035】本発明に用いる電離放射線分解型の感光性樹脂とは高分子化合物が電離放射線の照射により分解し低分子の化合物になるもので、本発明に於いては、インク流路となる箇所に電離放射線分解型の感光性樹脂を用いており、被覆樹脂層形成後に電離放射線を照射することで前記感光性樹脂を分解し低分子化するため最後の工程での洗い出しが極めて容易に短時間で済ませることが出来る。この事は、より微細なオリフィスを形成する場合大きな利点となる。更に電離放射線分解型の感光性樹脂は電離放射線を照射しない限り高分子化合物としての被膜性、強度を有しておりこの事は、インク供給孔を設けた基板上にラミネートによる被膜の形成が可能となる。

(被膜性の低い感光性樹脂、例えば一般に広く使用されているフェノールノボラック樹脂等ではインク供給孔上に被膜が形成されない)電離放射線分解型の感光性樹脂とは、およそ分子量が10000以上の高分子化合物であり電離放射線(UV光、Deep-UV光、電子線、X線等)の照射により結合が切断され、低分子化され、溶剤に対する溶解速度が変化(速くなる)することでパターンニングが可能となる(ポジ型レジスト)。この様な電離放射線分解型の感光性樹脂としては、一般式(1)の構造単位を含むポリビニルケトン系の高分子化合物があげられる。

【0036】

【化3】

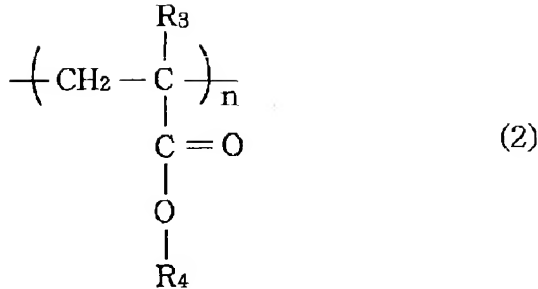


(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基を示し、R<sub>2</sub>はアルキル基、置換および未置換芳香環、複素環を示す。)具体的には、ポリメチルイソプロペニルケトン、ポリフェニルイソプロペニルケトン、ポリメチルビニルケトン、ポリフェニルビニルケトン、ポリイソプロペニル-tert-ブチルケトンなどがあげられる。

【0037】また次の一般式(2)の構造単位を含むポリメタクリレート系化合物も有用である。

【0038】

【化4】



(式中、R<sub>3</sub> はアルキル基、ハロゲン原子を示し、R<sub>4</sub> はアルキル基、置換および未置換芳香環、複素環を示す。) 具体的には、ポリメチルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリヘキサフルオロブチルメタクリレート、ポリメタクリル酸等が挙げられる。

【0039】また、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリロニトリル、ポリ-α-メチルスチレン等の化合物も使用可能である。

【0040】更に、高分子主鎖中にスルホン基を有するポリスルホン、ポリブテン-1-スルホン、ポリメチルペンテン-1-スルホン、ポリスチレン-スルホンなどのポリスルホン系化合物も使用できる。

【0041】勿論、これら上記化合物は、適宜共重合して用いることも出来る。例えば、メチルメタクリレートとメタクリル酸、グリシジルメタクリレート、3-オキシイミノ-2-ブタノンメタクリレート、フェニルイソプロペニルケトン等との共重合体が有用である。

【0042】更に上記化合物に対して、ベンゾフェノン、3,4-ジメトキシ安息香酸等の増感剤を併用しても構わない。

【0043】これら上記化合物は、その要求特性(厚膜におけるパターンニング特性、耐熱性、溶解性、感度等)に応じて適宜用いられる。

【0044】以下図面を参照しつつ本発明を詳細に記述する。

【0045】図1から図6は、本発明の基本的な態様を示すための模式図であり、図1から図6の夫々には、本発明の方法に係わる液体噴射記録ヘッドの構成とその製作手順の一例が示されている。尚、本例では、2つのオリフィスを有する液体噴射記録ヘッドが示されるが、もちろんこれ以上のオリフィスを有する高密度マルチアレイ液体噴射記録ヘッドの場合でも同様であることは、言うまでもない。

【0046】まず、本態様においては、例えば図1に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等からなる基板1が用いられる。

【0047】このような基板1は、液流路構成部材の一部として機能し、また後述のインク流路およびインク吐出孔を形成する材料層の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等、特に限定されることなく使

用できる。上記基板1上には、電気熱変換素子あるいは圧電素子等の液体吐出エネルギー発生素子2が所望の個数配置される(図1では2個にて例示)。このような液体吐出エネルギー発生素子2によって記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーが記録液に与えられ、記録が行なわれる。因に、例えば、上記液体吐出エネルギー発生素子2として電気熱変換素子が用いられるときには、この素子が近傍の記録液を加熱することにより、吐出エネルギーを発生する。また、例えば、圧電素子が用いられるときは、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

【0048】尚、これらの素子2には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極(図示せず)が接続されている。また、一般にはこれら吐出エネルギー発生素子の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、もちろん本発明に於いてもこの様な機能層を設けることは一向に差しつかえない。

【0049】図1に於いてインク供給の為の開口部3を基板1上に予め設けておき、基板後方よりインクを供給する形態を例示した。該インク供給孔を通して基板裏側に設けたインクタンクあるいはインク供給部材によって液体吐出エネルギー発生素子2上にインクが供給される。該開口部の形成においては、基板に穴を形成できる手段であれば何れの方法も使用できる。例えばドリルや超音波加工等機械的手段にて形成しても構わないし、レーザー等の光エネルギーを使用しても構わない。また基板にレジストパターン等を形成して化学的にエッチングしても構わない。さらには、液体吐出エネルギー発生素子や制御信号用電極の作製は半導体素子や液晶素子等の作製に使用される真空成膜法やフォトリソグラフィ技術を用いて作製することができる。

【0050】もちろんインク供給孔を基板に形成せず、樹脂パターンに形成し、基板に対してインク吐出孔と同じ面に設けても良い。

【0051】次いで図2に示すように、上記液体吐出エネルギー発生素子2を含む基板1上に、溶解可能な樹脂にてインク流路パターン4を形成する。最も一般的手段としては感光性材料にて形成する手段が挙げられるが、スクリーン印刷法等の手段にて形成は可能である。

【0052】溶解可能な樹脂として電離放射線分解型の感光性樹脂を用いる場合は、上記液体吐出エネルギー発生素子2を含む基板1上に電離放射線分解型の感光性樹脂層にてインク流路パターン4を形成する。電離放射線分解型の感光性樹脂層の形成方法としては、感光性樹脂を溶剤に溶解してPETフィルム等のフィルム上に一旦コーティングしてドライフィルム化した後にラミネーターにて基板1上に転写する方法が最も好ましい。前述のごとくこれら電離放射線分解型の感光性樹脂はおよそ分子量10000以上の高分子化合物であり、高い被膜性を有するためインク供給孔3上にも被膜を形成することが

出来る。また、インク供給孔3に後工程で除去可能な充填物を配置し、通常のスピンコート法、ロールコート法等で被膜を形成しても構わない。

【0053】図1に示す、インク供給孔が貫通孔として形成された基板に於いては、貫通孔上部にも溶解可能な材料層が存在している構成を必要とする為、ドライフィルムの使用が好ましい。勿論、インク供給の形態をこのようにしない場合に於いては、溶液タイプの感光性材料を使用しても構わない。該感光性材料は、形成したパターンが容易に溶解除去できる必要がある。

【0054】感光性材料を使用する場合に於いては、インク流路パターンが溶解可能である為には、ポジ型レジストあるいはネガ型レジストの場合は溶解性変化型の使用が可能である。

【0055】ポジ型レジストとしては、アルカリ溶解性樹脂（ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン）とキノンジアジドあるいはナフトキノンジアジド誘導体等との混合系からなるポジ型フォトリソレジスト、あるいは電子線、Deep-UV、X-線等の電離放射線感光型として光崩壊型ポジレジストが使用できる。光崩壊型レジストとしては、ポリメチルイソプロピルケトン、ポリビニルケトン等のビニルケトン系高分子化合物、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリロニトリル等のメタクリル系高分子化合物、あるいはポリブテン-1-スルホン、ポリメチルペンテン-1-スルホン等のオレフィンスルホン系高分子化合物等が挙げられる。

【0056】溶解性変化型ネガ型レジストは、高分子側鎖の極性を紫外線あるいは電離放射線にて変化せしめ、極性溶剤あるいは非極性溶剤にて現像するレジストである。例えば、ポリヒドロキシスチレンのヒドロキシル基をt-ブトキシカルボニルエステルに変化させた高分子化合物に対して電離放射線を照射すると、エステル結合が切断される。この為露光部はヒドロキシル基に変化しトルエン等の非極性溶剤には不溶となる。従って非極性溶剤にて現像すれば露光部が溶解せずに残存してネガ型レジストパターンを形成することが可能である。また露光部はゲル化している訳ではない為、極性溶剤に対して速やかに溶解する。

【0057】このように、液流路をパターンニングした溶解可能な樹脂材料層上に、図3に示すように更に樹脂層5を形成する。該樹脂は液体噴射記録ヘッドの構造材料となる為、高い機械的強度、耐熱性、基板に対する密着性および記録液に対する耐性や記録液を変質せしめない等の特性が要求される。前記した様に本発明に於いては、被覆樹脂としてグリシジルメタクリレートを含む高分子化合物を使用することにより、低温にて硬化する事が可能でありまた酸素プラズマにて高速にてエッチ

ングできるという利点を有する。

【0058】更には該樹脂層を形成する工程に於いて、溶解可能な樹脂パターンを変形せしめない等の特性が必要となる。即ち溶解可能な樹脂パターンが極性溶剤にて溶解可能である場合は該被覆樹脂は極力極性を有しない物、一方溶解可能な樹脂パターンが非極性溶剤に溶解可能である場合は極性を有する樹脂が使用可能となる。更には、該被覆樹脂層形成をトランスファー成型等に行なう場合は成型温度にて変形しない等の耐熱性が要求される。

【0059】本特性を満足する樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリールフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂やポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル等の熱可塑性樹脂が挙げられる。前記した様に、本発明に於ける大きな特徴は該被覆樹脂の選択の範囲が極めて広がる。即ち感光性を付与したり、更には高い解像性を実現したりする必要がなく、液体噴射記録ヘッドの構造部材として最適な材料の選択を行なえる。前記した被覆樹脂はその1例であり、基本的には酸素プラズマにてエッチングできないシリコン樹脂や金属を含有する樹脂以外の何れの樹脂材料も本発明の被覆樹脂として使用できる。

【0060】該樹脂層の形成方法としては、樹脂が液体の場合はそのまま溶剤コートすることが可能である。また固体である場合は溶剤に溶解せしめて溶剤コートするか、あるいは加熱溶解してトランスファー成型にて形成することも可能である。溶剤コート法にて被覆樹脂の塗布を行った場合はベークングによって塗布溶剤を除去した後硬化反応を行う。樹脂の硬化反応は50～120℃の温度にて行うことが望ましい。硬化時間は硬化温度によって異なるが、1～12時間程度行う。また、オニウム塩等を使用した場合に於いては、予め光硬化反応を行った後に加熱硬化を行えば、インク流路パターンを形成するポジ型フォトリソレジスト層の陥没を更に防止することが可能である。

【0061】次いで図4に示すように酸素プラズマ耐性の高い材料6によって該被覆樹脂層5上にインク吐出孔パターンを形成する。酸素プラズマ耐性の高い材料としては、金属や金属酸化膜等を挙げることができる。これら被膜は真空蒸着法やスパッタリング法によって被覆樹脂表面に形成する。次いで、感光性樹脂を使用したフォトリソグラフィ技術によって前記材料層にインク吐出孔パターンを形成する。例えばポジ型フォトリソレジストを使用する場合に於いては、フォトリソレジストをスピンコート法等の手段によって塗布し、ベークングを行った後、インク吐出孔パターンをパターン露光し、現像、リンス処理を行う。次いで、該レジストパターンをマスクとしてフッ素プラズマや塩素プラズマによって金属や金属酸化物被膜をエッチングすることによってインク吐出孔のパターンを形成できる。

10

20

30

40

50



【0062】更に簡便にインク吐出孔パターンを形成する手段としては、シリコン系レジストを使用する手段を挙げることができる。該レジストは感光性を有しており、紫外線やDeep-UV光あるいは電子線、X線等によってパターンニングすることができる。また、該レジストは酸素プラズマに対しても高い耐性を有しており、該レジストパターンをマスクとして被覆樹脂層をエッチングすることができる。

【0063】シリコン系レジストとしては後述する酸素プラズマによるエッチングに対する耐性が充分なものであれば何れのレジストも使用できる。例えば、クロロメチル化ポリジフェニルシロキサン（トーソー製SNRレジスト）、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリフェニルシルセスキオキサン、シリコン含有ポリメタクリル樹脂等が使用できる。

【0064】次いで図5に示すように、被覆樹脂層上に形成した金属あるいは金属酸化膜あるいはシリコン系レジスト被膜6をマスクとして酸素プラズマにて被覆樹脂にインク吐出孔7を形成する。酸素プラズマによるエッチングは、通常のプラズマエッチングやスパッタエッチング等を使用しても構わないが、リアクティブイオンエッチング（RIE）がエッチング速度が速くまたエッチングの異方性が高い等の理由によって最も好ましい。RIE装置としては、平行平板型やマグネトロン型あるいはECRイオンエッチング装置等を使用することが好ましい。またエッチング条件としても異方性エッチングを可能とする酸素ガス圧力、投入電力を最適化することが必要となる。金属や金属酸化膜およびシリコン系レジストは該エッチング操作では殆どエッチングされない為、高い精度にてインク吐出孔を形成できる。またエッチング終点は、エッチングが溶解性樹脂パターンに到達した段階をもって終点とすれば良く、高精度なエッチング終点の検出は必要としない。更には、エッチング残渣等が発生した場合においても、本発明による液体噴射記録ヘッドの製造方法に於いては、最後に溶解可能な樹脂パターンを溶剤にて溶出除去する為、これら残渣の発生が大きな問題を起さないなどの利点を有している。

【0065】次いで、電離放射線分解型の感光樹脂をインク流路形成用に使用した場合には、電離放射線を照射して該感光性樹脂を分解させた後、次工程の樹脂溶出を行う。

【0066】最後に図6に示すように、溶剤によってインク流路パターンを形成する溶解可能な樹脂を溶出する。溶出は基板を溶剤に浸漬したり、溶剤をスプレーにて吹きつけたりすることによって容易に溶出できる。また超音波等を併用すれば更に溶出時間を短縮できる。

【0067】このようにして形成したインク流路8およびインク吐出孔7を形成した基板に対して、図7に示すようにインク供給の為の部材（インクタンク）9およびインク吐出圧力発生素子を駆動する為の電気的接合を行

なって液体噴射記録ヘッドが形成できる。

【0068】本発明は、特に液体噴射記録（インクジェット記録）方式の中でも、バブルジェット方式の記録ヘッド、記録装置において優れた効果をもたらすものである。

【0069】その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は所謂オンデマンド型、コンチニユアス型の何れにも適用可能であるが、特にオンデマンド型の場合には、液体噴射記録ヘッド（インク）が保持されているシートや液路に対応して配置された電気熱変換素子に、記録情報に対応した少なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に核沸騰を越える急激な温度上昇を与える熱エネルギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に核沸騰を起こさせ、結果的にこの駆動信号に一つ一つに対応した気泡を液体（インク）内に形成できるので有効である。この気泡の成長、収縮により吐出孔を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの滴を形成する。

【0070】この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明として米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、更に優れた記録を行うことができる。

【0071】記録ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出孔、液流路、電気熱変換体素子の組合せ構成（直線状液流路または直角状液流路）の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。加えて、複数の電気熱変換体素子に対して、共通するスリットを電気熱変換体素子の吐出部とする構成を開示する特開昭59年第123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出孔に対応させる構成を開示する特開昭59年第138461号公報に基づいた構成にしても本発明は有効である。

【0072】更に、記録紙の全幅にわたり同時に記録ができるフルライントタイプの記録ヘッドとしては、上述した明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組合せによって、その長さを満たす構成や、一体的に形成された一つの記録ヘッドとしての構成の何れでも良いが、本発明は、上述した効果を一層有効に発揮することができる。

【0073】加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給

が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、あるいは記録ヘッド自体に一体的に設けられたカートリッジタイプの記録ヘッドにおいても本発明は有効である。また、記録装置に記録ヘッドに対する回復手段や予備的な補助手段等を付加することは、本発明により得られる記録ヘッドの効果を一層安定にできるので、好ましいものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対しての、キャッピング手段、クリーニング手段、加圧あるいは吸引手段、電気熱変換体素子あるいはこれとは別の加熱素子、あるいはこれらの組合せによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードを行う手段等を付加することも安定した記録を行うために有効である。

【 0 0 7 4 】更に、記録装置の記録モードとしては黒色等の主流色のみを記録するモードだけではなく、記録ヘッドを一体的に構成した、又は複数個を組合せて構成した何れでもよいが、異なる色の複色カラー又は、混色によるフルカラーの少なくとも一つを備えた装置の記録ヘッドにも本発明は極めて有効である。

【 0 0 7 5 】また、本発明により得られる記録ヘッドは、インクが液体でなくとも、室温やそれ以下で固化するインクであって、室温で軟化もしくは液体となるもの、あるいは、インクジェットにおいて一般的に行われている温度調整範囲である 3 0 ° C 以上 7 0 ° C 以下で軟化もしくは液体となるものにも適用できる。即ち、記録信号付与時にインクが液状をなすものであれば良い。加えて、積極的に熱エネルギーによる昇温を、インクの固体状態からの液体状態への態変換のエネルギーとして吸収せしめることで防止するか、又は、インクの蒸発防止を目的として放置状態で固化するインクを用いるかして、いずれにしても熱エネルギーの記録信号に応じた付与によってインクが液化してインク状態として吐出するものや記録媒体に到達する時点ではすでに固化し始めるもの等のような、熱エネルギーによって初めて液化する性質のインク使用も本発明に係わる記録ヘッドには適用可能である。

【 0 0 7 6 】このような場合インクは、特開昭 5 4 - 5 6 6 8 4 7 号公報あるいは特開昭 6 0 - 7 1 2 6 0 号公報に記載されるような、多孔質シート凹部または貫通孔に液状又は固形物として保持された状態で、電気熱変換体素子に対して対向するような形態としても良い。本発明においては、上述した各インクに対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

【 0 0 7 7 】図 8 は本発明により得られた液体噴射記録ヘッドをインクジェットカートリッジ ( I J C ) として接着したインクジェット記録装置 ( I J R A ) の一例を示す外観斜視図である。

【 0 0 7 8 】図において、20 はプラテン 2 4 上に送紙されてきた記録紙の記録面に対向してインク吐出を行うノズル群を備えたインクジェットカートリッジ ( I J

C ) である。16 は I J C 2 0 を保持するキャリッジ H C であり、駆動モーター 1 7 の駆動力を伝達する駆動ベルト 1 8 の一部と連結し、互いに平行に配設された 2 本のガイドシャフト 1 9 A および 1 9 B としゅう動可能とすることにより I J C 2 0 の記録紙の全幅にわたる往復移動が可能となる。

【 0 0 7 9 】26 はヘッド回復装置であり、I J C 2 0 の移動経路の一端、例えばホームポジションと対向する位置に配設される。伝動機構 2 3 を介したモーター 2 2 の駆動力によって、ヘッド回復装置 2 6 を動作せしめ、I J C 2 0 のキャッピングを行う。このヘッド回復装置 2 6 のキャップ部 2 6 A による I J C 2 0 へのキャッピングに関連させて、ヘッド回復装置 2 6 内に設けた適宜の吸引手段によるインクの吸引もしくは I J C 2 0 へのインク供給経路に設けた適宜の加圧手段によるインク圧送を行い、インクを吐出孔より強制的に排出させることによりノズル内の増粘インクを除去する等の吐出回復処理を行う。また、記録終了時等にキャッピングを施すことにより I J C 2 0 が保護される。

【 0 0 8 0 】30 はヘッド回復装置 2 6 の側面に配設され、シリコンゴムで形成されるワイピング部材としてのブレードである。ブレード 30 はブレード保持部材 30 A にカンチレバー形態で保持され、ヘッド回復装置 2 6 と同様、モーター 2 2 および伝動機構 2 3 によって動作し、I J C 2 0 の吐出面との係合が可能となる。これにより、I J C 2 0 の記録動作に於ける適切なタイミングで、あるいはヘッド回復装置 2 6 を用いた吐出回復処理後に、ブレード 30 を I J C 2 0 の移動経路中に突出させ、I J C 2 0 の移動動作に伴って I J C 2 0 の吐出面に於ける結露、濡れあるいは塵等をふきとるものである。

【 0 0 8 1 】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

図 1 から図 7 に示す操作手順に準じて、図 7 の構成の液体噴射記録ヘッドを作製した。

【 0 0 8 2 】まず、図 1 に示すように液体吐出エネルギー発生素子 2 としての電気熱変換素子 ( 材質 H f B 2 からなるヒーター ) を形成したガラス基板 1 上に、ドリルによってインク供給のための貫通孔 3 を開けた。次いで図 2 に示すように該基板上にポジ型ドライフィルムとして O Z A T E C R - 2 5 5 ( ヘキスト社 ) をラミネーションによってインク流路 4 を形成した。該レジストはノボラック樹脂と溶解禁止剤との混合物から成るレジストであり、形成したパターンはアルカリ性水溶液やアルコール、ケトンおよびエステル等により容易に溶解除去できる。塗布したレジストは 1 1 0 ° C にて 2 0 分間ブリベークした後、キャノン製マスクアライナー P L A - 5 0 1 F A にてインク流路パターンのパターン露光を行なっ

た。露光は 50 カウント、現像は M I F - 3 1 2 現像液（ヘキスト社）を脱イオン水にて 2 倍に希釈したものを使用した。該インク流路パターンは膜厚は 25  $\mu$ m であった。

【0083】該レジストパターンは、インク供給孔 3 と電気熱変換素子とのインク流路を確保するものであり、該流路となる箇所にレジストパターンを残存せしめた。

【0084】次いで図 3 に示すように、該レジスト膜上に、樹脂 5 を被覆した。被覆樹脂としてはグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの 20 : 80 共重合体を使用した。該樹脂を 98 %、硬化剤としてトリエチレンテトラミン 2 % を混合した物を 20 wt % の濃度にてクロロベンゼンに溶解して使用した。樹脂をスピナーにて塗布し、そのまま 80℃にて 2 時間ベーキングせしめて被覆樹脂を硬化した。該被覆樹脂の膜厚は 35  $\mu$ m であった。また該被覆樹脂はポジ型レジスト材料とは相溶しない為、インク流路パターンの変形を招かずに被覆樹脂を硬化できる。

【0085】次いで図 4 に示すように該硬化樹脂被膜 5 上に、酸素プラズマでのエッチングマスクとなるインク吐出孔パターンを形成した。エッチングマスクの形成は下記の手段にて行った。まず、硬化した被覆樹脂層上にスパッタリング法により酸化シリコン被膜 6 を形成した。スパッタリング装置は S P H - 5 3 0 H（日電アネルバ社製）を使用し、アルゴンガス圧 0.001 Torr、RF 投入電力 1 kW にて 30 分間を要して成膜した。該被膜の膜厚は 0.2  $\mu$ m であった。

【0086】該酸化シリコン被膜上にスピコート法にてポジ型フォトレジスト O F P R - 8 0 0（東京応化社）を塗布し、90℃にて 20 分間ベーキングを行ったのち、キャノン製マスクアライナー、P L A - 5 0 1 にてインク吐出孔のパターニングを行った。露光量は 20 カウント、次いで N M D - 3 現像液（東京応化社）にて現像を行い、脱イオン水にてリンスを行った。現像後、基板を平行平板型ドライエッチング装置 D E M - 4 5 1（日電アネルバ社製）に装着し、5 % の酸素ガスを混合した 4 フッ化炭素ガスにてエッチングを行い、酸化シリコン被膜にインク吐出孔パターンを形成した。エッチングガス圧力は 10 Pa、投入電力は 150 W で行い、2 分間要してエッチングを行った。

【0087】次いで図 5 に示すように被覆樹脂層にインク吐出孔 7 を形成した。エッチングガスとしては酸素ガスを使用し、エッチングガス圧力 8 Pa、投入電力 150 W の条件にて 30 分間を要してエッチングを行った。該被覆樹脂層のエッチング速度は 0.8  $\mu$ m/min であり、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂より 4 倍速くエッチングできた。

【0088】次いで図 6 に示すようにポジ型感光性樹脂を溶出しインク流路 8 を形成した。基板を 5 wt % の水酸化ナトリウム溶液に浸漬し、超音波を付与しつつイン

ク流路パターンを形成するポジ型フォトレジストを溶解除去した。

【0089】最後に図 7 に示すように、インク供給孔からインクが供給されるような配置としてインクタンク 9 に基板を接着し、電気信号を付与する為の電気実装を行って液体噴射記録ヘッドを完成した。

【0090】このようにして、作製した液体噴射記録ヘッドを記録装置に装着し、純水／グリセリン／ダイレクトブラック 154（水溶性黒色染料）= 65 / 30 / 5 から成るインクを用いて記録を行なったところ、安定な印字が可能であった。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして作製した基板上にポジ型フォトレジストによるインク流路パターンの形成と被覆樹脂層の塗布、硬化および酸化シリコン被膜の形成、インク吐出孔のパターン形成を行った。

【0091】該試料を、日本 M R C 社製マグネトロンエッチング装置に装着し、酸素プラズマにて被覆樹脂層をエッチングした。エッチング条件としては、投入電力 2 kW、酸素ガス圧力 5 m Torr、ガス流量 50 c c m にて行った。該被膜のエッチング速度は 6  $\mu$ m/min であり、2 分間のエッチングを行ってインク吐出孔を形成した。

【0092】次いで実施例 1 と同様にして、ポジ型フォトレジストの溶出を行った後、電気実装を行いインクタンクに装着した。

【0093】実施例 1 と同様にして印字を行ったところ、良好な印字が得られた。

## 実施例 3

実施例 1 と同様にして電気熱変換素子およびインク吐出孔を形成した基板に対して、ポジ型ドライフィルムをラミネートし、フォトリソグラフィー技術によってインク流路パターンを形成した。該パターン上に実施例 1 と同様にしてグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体をコーティングし、熱硬化反応を行った。

【0094】次いでシリコン系ネガレジストとして S N R : M - 2（東ソー株製）をスピコートにて塗布し、80℃にて 20 分間プリベークを行った。次いで、キャノン製遠紫外線マスクアライナー P L A - 5 2 0 にて 10 カウントの露光を行ない、専用現像液およびリンス液にて現像、リンスを行ってインク吐出孔パターンを形成した。次いで、実施例 2 と同様に、日本 M R C 製マグネトロン R I E 装置に基板を装着し、実施例 2 と同一の条件にて被覆樹脂層をエッチングした。最後にインク流路パターンを形成するポジ型フォトレジストを溶出し、電気実装およびインクタンクへの接着を行った。実施例 1 と同様にして印字を行ったところ、良好な印字が得られた。

## 実施例 4

実施例 1 と同様にして基板に電気熱変換素子およびインク吐出孔の形成を行い、次いでポジ型ドライフィルムをラミネーションにて形成し、インク流路パターンを作製した。次いで、種々の共重合比のメチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体を被覆しその硬化物性を比較した。尚、これら共重合体の合成は下記に記載する方法にて行った。

【0095】減圧蒸留法にて蒸留したモノマーを、メチルメタクリレートおよびグリシジルメタクリレートを所定のモル比にて混合し、1.5 倍量のテトラヒドロフランを溶媒とし、モノマーに対して 0.5 mol % のアゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として添加した。そのまま 60℃にて 6 時間重合した後、反応液をシクロヘキサンに投入して樹脂を回収した。再度テトラヒドロフランに溶解し、シクロヘキサンにて沈殿せしめ樹脂を洗浄した。そのまま 2 日間にわたって樹脂を回収して試料とした。該樹脂にトリエチレンテトラミンをエポキシ基に対して等量添加し、20 wt % の濃度にてクロロベンゼンに溶解した。該樹脂被膜を 80℃にて 6 時間を要して硬化し、次いでこれら試料を 150℃の電気炉に投入し、被膜の状態を観察した。

【0096】この結果、グリシジルメタクリレートの共重合比が 5 mol % 以下の被覆樹脂は 150℃の温度を付与すると樹脂が軟化し、インク供給孔上部の陥没が起こった。尚 10 mol % 以上共重合したものは陥没が起こらなかった。更に、55 mol % を越えて共重合したものは、樹脂層の基板からの剥離が起こった。

【0097】以上の結果、グリシジルメタクリレートの共重合比は 10~50 mol % の範囲であることが好ましいと判明した。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にして、電気熱変換素子およびインク供給孔を形成した基板に対して、ポジ型ドライフィルムをラミネーションにて形成し、実施例 1 と同様にしてインク流路パターンの形成を行った。次いで、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの 20:80 (mol) 共重合体にオニウム塩 (アデカ社: SP-170) を 1.5 wt % 添加し、20 % の濃度にてクロロベンゼンに溶解した溶液をスピンコート法にて塗布した。次いで 60℃にて 1 時間を要して溶剤を除去した。該被膜をキャノン製マスクアライナー PLA-501 に装着し、20 分間の露光を行った後、60℃にて 30 分間ベーキングした。次いで 120℃にて 1 時間を要して被覆樹脂層を完全に熱硬化した。

【0098】実施例 3 と同様にしてシリコン系ネガ型レジスト SNR を塗布し、露光、現像を行ってインク吐出孔パターンを形成した。次いで、日本 MRC 社製マグネトロンエッチング装置にて実施例 3 と同一の条件にて被覆樹脂層をエッチングした。

【0099】実施例 1 と同様にして、インク流路パター

ンを形成するポジ型フォトレジストを溶出せしめ、電気実装およびインクタンクへの装着を行った。実施例 1 と同様にして、印字を行ったところ、良好な印字が得られた。

#### 実施例 6

実施例 1 と同様にして作製した基板上に、実施例 1 と同様にしてポジ型ドライフィルムによるインク流路パターンの形成、および被覆樹脂層の塗布、硬化を行った。

【0100】次いでシリコン系ネガ型レジスト (東ソニー: SNR-M-2) をスピンコート法にて塗布した。80℃にて 20 分間プリバークを行った。本シリコン系レジストの膜厚は 0.6 μm であった。該基板をキャノン製マスクアライナー PLA-520 に装着し、250 コールドミラーを使用して 10 カウントの露光を行った。次いで、専用現像液にて現像を行った。

【0101】実施例 1 と同様にして、該シリコン系レジストにて形成されたインク吐出孔マスクパターンを被覆樹脂層に転写した。酸素プラズマのエッチング条件は、ガス圧力 8 Pa、投入電力 100 W で行い、60 分間を要してエッチングを行った。

【0102】次いで、5 wt % の水酸化ナトリウム溶液にてポジ型レジストを溶解除去した。

【0103】実施例 1 と同様にしてインク供給孔にインク供給部材を接着して液体噴射記録ヘッドを作製した。このようにして、作製した液体噴射記録ヘッドを記録装置に装着し、純水/グリセリン/ダイレクトブラック 154 (水溶性黒色染料) = 65/30/5 から成るインクを用いて記録を行ったところ、安定な印字が可能であった。

#### 30 実施例 7

実施例 1 と同様にして作製した基板上に、ポジ型ドライフィルムによりインク流路パターンを形成し、次いで被覆樹脂層の塗布、硬化を行った。

【0104】該被覆樹脂層上に、実施例 2 と同様にしてシリコン系ネガ型レジストを塗布し、パターンニングを行った。

【0105】次いで該基板を日本 MRC 社製マグネトロンエッチング装置に装着して酸素プラズマにて被覆樹脂層をエッチングした。エッチング条件としては、投入電力 2 kW、酸素ガス圧力 5 mTorr、ガス流量 50 ccm にて行った。該被膜のエッチング速度は 1.5 μm/min であり 7 分間をようしてインク吐出孔を形成した。

【0106】次いで実施例 1 と同様にして 5 wt % 水酸化ナトリウム溶液 9 部、エチルアルコール 1 部を混合した溶液にて超音波を付与しながら 5 分間を要してポジ型フォトレジストを溶出した。実施例 1 と同様に、インクタンクを装着して、吐出特性を見たところ、良好な印字が得られた。

#### 50 実施例 8

まず、液体吐出エネルギー発生素子 2 として電気熱変換素子 (HfB2 からなるヒーター) を形成したシリコン基板 1 上に、YAG レーザーでインク供給孔 3 を設けた (図 1)。この基板 1 上に電離放射線分解型の感光性樹脂層 4 として、ポリメチルイソプロピルケトン (東京応化工業 (株) 社製 ODUR-1010) を PET 上に塗布ドライフィルムとしたものを、ラミネート (温度 130℃) により転写した (図 2)。なお、ODUR-1010 は低粘度であり厚膜形成できないため濃縮して用いた。次いで、120℃にて 20 分間プリベークした

後、キャノン製マスクアライナー PLA-520FA (コールドミラー CM-290 使用) にてインク流路のパターン露光を行なった。露光は 1 分間、現像はメチルイソブチルケトン/キシレン=2/1wt、リンスはキシレンを用いた。該レジストパターン 4 は、インク供給孔 3 と電気熱変換素子 2 とのインク流路を確保するものであり、該流路となる箇所にレジストパターンを残存せしめた。なお、現像後のレジスト膜厚は、10μm であった。

【0107】次いで該レジストパターン 4 上に被覆樹脂 5 として、メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体 (共重合比 4/1、重量平均分子量約 20 万 (ポリスチレン換算)) とジエチレントトラミン (前記共重合体中のエポキシ基に対して活性アミン [-NH] 当量) の混合物を用いた (図 3)。前記混合物は、トルエン/シクロヘキサノン=9/1 (重量比) の溶液に 21wt% で溶解させ、スピンナーにて塗布し、そのまま 100℃、2 時間硬化させた。該被覆樹脂層の硬化後の膜厚はインク流路パターン 4 上において 10μm であった。また、該被覆樹脂層の形成に当たり、電離放射線分解型の感光性樹脂層からなるインク流路パターン 4 はなんら変形することはない。

【0108】次いで、該被覆樹脂層 5 上にシリコン系ネガレジスト (東ソー (株) 社製 SNR-M2) 6 を膜厚 0.6μm にスピンコートし (図 4)、80℃にて 20 分間プリベークした。このシリコン系レジスト層に対してインク吐出孔に相当するパターンのマスクを重ねて露光を行なった。露光は、PLA-520FA (コールドミラー CM-250 使用) にて 20 秒間行ない、現像はプロピレングリコール-α-モノメチルエーテル/ジ-*n*-ブチルエーテル=5/2 (容量比)、リンスはプロピレングリコール-α-モノメチルエーテル/ジ-*n*-ブチルエーテル=1/1 (容量比) を用いた。本シリコン系レジストは、ネガ型レジストであり、インク吐出孔のパターン形成は抜きパターンの形成になり、微細なパターン形成には不利であるが、レジスト膜厚が薄いため、φ2μm 程度までのパターン形成が可能である。なお、本実施例においては φ25μm の吐出孔パターンを形成した。

【0109】次いで、該基板 1 を平行平板型ドライエッ

ティング装置 (アネルバ社製: DEM-451) に導入し、酸素プラズマにて被覆樹脂層 5 のエッチングを行なった (図 5)。酸素ガス圧力は 8Pa、投入電力は 150W/cm<sup>2</sup>、エッチング時間は 30 分間行なった。前記エッチング条件における被覆樹脂 5 のエッチング速度は 0.4μm/min であり、30 分間のエッチングによりインク吐出孔 7 は貫通する。尚、酸素ガス圧や投入電力を変化させることによりエッチングの異方性の程度を変化させることが可能であり、インク吐出孔 7 の深さ方向への形状制御も可能である。また、マグネトロン型エッチング装置においては、さらにエッチング速度を速める事ができる。

【0110】次いで、前記電離放射線分解型の感光性樹脂層 4 を分解させるために、PLA-520 (コールドミラー CM-290 使用) にて 2 分間露光し、メチルイソブチルケトン/キシレン=2/1 (重量比) の混合溶媒中で超音波を付与しながら 15 秒間浸漬し電離放射線分解型の感光性樹脂層 4 を洗い出してインク流路 8 を形成した (図 6)。電離放射線分解型の感光性樹脂層 4 は、すでに露光され、分解しているため容易に洗い出しが可能となる。なお、被覆樹脂 5 に用いている共重合体は電離放射線分解型ではあるが、アミン硬化剤により高密度に架橋が進んでいるため、分解反応は実質上無視できる。

【0111】最後に図 7 に示すようにインク供給孔 3 にインク供給部材 9 を接着して液体噴射記録ヘッドを作成した。

【0112】この様にして制作した液体噴射記録ヘッドを記録装置に装着し、純水/グリセリン/ダイレクトブラック 154 (水溶性黒色染料)=65/30/5wt からなるインクを用いて記録を行なったところ、安定した印字が可能で、得られた記録も高品位なものであった。

#### 実施例 9

実施例 8 と同様にして作成した基板 1 上にメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合比 8/2、重量平均分子量 15 万) のジアセトンアルコール溶液 (20wt%) をアラミドフィルム上に塗布して作成したドライフィルムを、ラミネート (温度 120℃) により転写し電離放射線分解型の感光性樹脂層とした。120℃にて 20 分間プリベークした後、インク流路パターンを形成するための露光を行なった。露光は、ウシオ電機社製 2kw Deep-UV 光源を使用し 10 分間行ない、メチルイソブチルケトンにて現像した。現像後の膜厚は 12μm であった。

【0113】次いで実施例 8 と同様にして、被覆樹脂層 5 を形成し (インク流路パターン上で 10μm)、シリコン系レジスト層の形成、エッチングを行なった。エッチング後、前記 Deep-UV 光源にて 10 分間露光を行ない、次いでメチルイソブチルケトンで超音波を付与

しながら現像を行ないインク流路パターン4の洗い出しを行なった。こうして得られたヘッドを実施例1と同様に評価したところ、安定的な印字が可能で、得られた記録も高品位なものであった。

#### 実施例 10

実施例8と同様にして作成した基板1上に、メチルメタクリレート／フェニルイソプロペニルケトン（共重合比7／3、重量平均分子量15万）のシクロヘキサノン溶液（25wt%）をPETフィルム上に塗布して作成したドライフィルムを、ラミネート（温度130℃）により転写し電離放射線分解型の感光性樹脂層とした。130℃にて10分間プリバークした後、インク流路パターンを形成するための露光を行なった。露光はPLA-520FA（コールドミラーCM290使用）にて、1.5分間行ない現像はメチルイソブチルケトン／キシレン＝1／1、リンスはキシレンで行なった。現像後の膜厚は、17μmであった。

【0114】前記電離放射線分解型の感光性樹脂層4上に、被覆樹脂層として、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型：油化シェル エピコート1002）75部、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂（共栄社：エポライト3002）22部、硬化剤としてジエチレントトラミン3部をトルエン／シクロヘキサノン＝9／1の混合溶液に20wt%で溶解したものをスピコートで形成した。そのまま100℃、3時間硬化させた。なお該被覆樹脂層の膜厚はインク流路パターン上で15μmであった。

【0115】次いで、電離放射線分解型の感光性樹脂層4を分解するためにPLA520FA（コールドミラーCM290使用）にて2分間露光を行なった。

【0116】次いで、実施例8と同様にシリコン系レジストを形成し、エッチングを行なった。ただしエッチング条件は、酸素ガス圧8Pa、投入電力200W/cm<sup>2</sup>、エッチング時間1時間で行なった。最後にメチルイソブチルケトン中に、超音波を付与しながら浸漬し電離放射線分解型の感光性樹脂層4の洗い出しを行なった。

【0117】こうして得られたヘッドを実施例1と同様に評価したところ、安定した印字が可能で、得られた記録も高品位なものであった。

#### 【0118】

【発明の効果】以上説明した本発明によってもたらされる効果としては、下記に列举する項目が挙げられる。

【0119】1）基板の切断によってインク吐出孔を形成することなく、いんく吐出圧力発生素子とオリフィス間の距離を厳密に制御できる為、吐出特性の安定した液体噴射記録ヘッドの製造が可能となる。

【0120】2）オリフィス面の切断工程を必要とせず、工程が簡便となる。

【0121】3）主要構成材料層の位置合わせをフォトリソグラフィー技術にて行なう為、容易にして確実に成

すことが可能であり、寸法精度の高いヘッドが歩留りよく製造できる。

【0122】4）インク吐出孔を高い解像度にて再現性良く形成できるとともに、機械的強度、耐熱性、耐インク性に優れた液体噴射記録ヘッドが製造できる。

【0123】5）高密度マルチアレイ液体噴射記録ヘッドが簡単な手段で得られる。

【0124】6）インク流路の高さ、およびオリフィス部の長さの制御は、レジスト膜の塗布膜厚によって簡単且つ精度良く変えられる為、設計の変更と制御が容易に実施できる。

【0125】7）接着剤による微細部の接着が必要ない為、接着剤がインク流路やオリフィス部を塞ぐことがなく、ヘッドの機能低下を招かない。

【0126】8）吐出孔表面はシリコン樹脂にて被覆されている為、水を含有するインクが付着し難く直進性に優れたインク液滴を吐出することができる液体噴射記録ヘッドを製造できる。

【0127】9）グリシジルメタクリレートを共重合したビニル系高分子化合物を用いることにより、低温にて被覆樹脂層を硬化でき、インク流路パターンを構成する樹脂に悪い影響（熱硬化、変型等）を及ぼさない。

【0128】10）グリシジルメタクリレートを共重合したアクリル系高分子化合物の、酸素プラズマによるエッチング速度は極めて速く、液体噴射記録ヘッドの生産性を高めることができる。

【0129】11）ヘッドの作成のための主要工程が、フォトレジストや感光性ドライフィルムを用いたリソグラフィー技術によるため、ヘッドの細密部を所望のパターンで極めて容易に形成することができるばかりではなく、同構成の多数のヘッドを同時に加工することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】インク流路、オリフィス部形成前の基板を説明する模式的斜視図である。

【図2】溶解可能なインク流路パターンを形成した基板を説明する断面図である。

【図3】被覆樹脂層を形成した基板を説明する断面図である。

【図4】被覆樹脂層上に酸素プラズマ耐性の高い材料でインク吐出孔パターンを形成した基板を説明する断面図である。

【図5】酸素プラズマにて被覆樹脂にインク吐出孔を形成した基板を説明する断面図である。

【図6】溶解可能な樹脂パターンを溶出した基板を説明する断面図である。

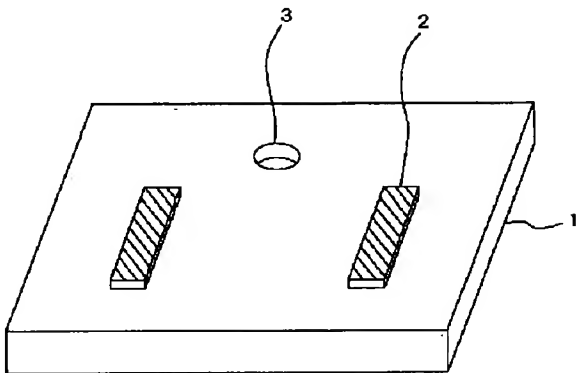
【図7】インク供給手段を設けたヘッドを説明する断面図である。

【図8】本発明の液体噴射記録ヘッドを用いた記録装置の一形態を説明する外観斜視図である。

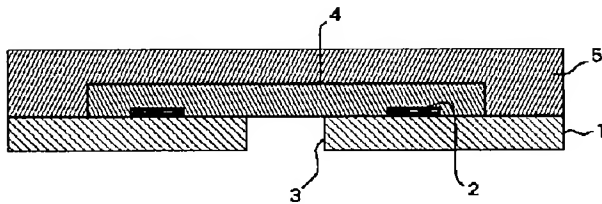
## 【符号の説明】

- 1 基板  
2 インク吐出圧力発生素子  
3 インク供給孔  
4 溶解可能な樹脂からなるインク流路パターン  
5 被覆樹脂層  
6 酸素プラズマ耐性の高い材料層（シリコン系レジスト）  
7 インク吐出孔  
8 インク流路  
9 インクタンク

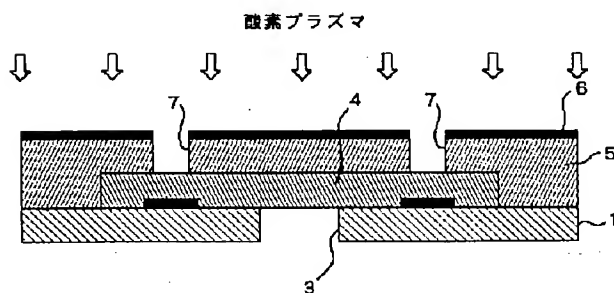
【図 1】



【図 3】

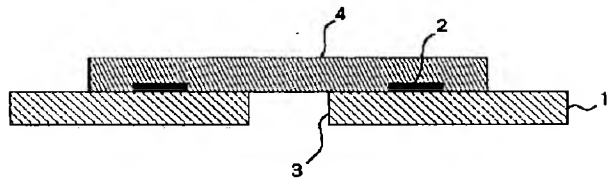


【図 5】

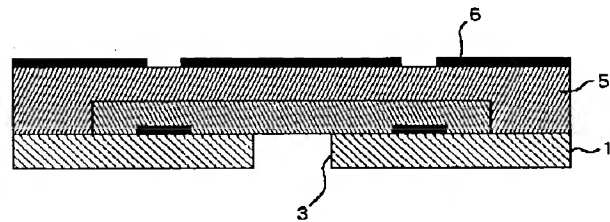


- 16 キャリッジ  
17 駆動モーター  
18 駆動ベルト  
19 A, 19 B ガイドシャフト  
20 液体噴射記録ヘッド  
22 クリーニングモーター  
23 伝動機構  
24 プラテン  
26 キャップ部材  
30 ブレード  
30 A ブレード保持部材

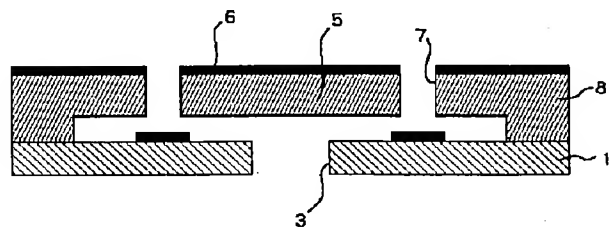
【図 2】



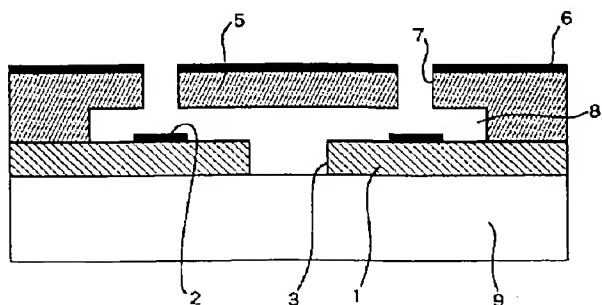
【図 4】



【図 6】



【図 7】



【 図 8 】

